

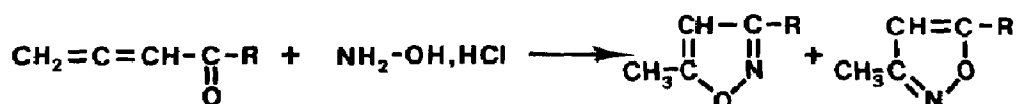
REACTIVITE DES GEM-DIBROMOCYCLOPROPANES. III (1) :
OBTENTION D'OXIMES ET D'AMINES α -ALLENIQUES.

Christiane SANTELLI

L.A. n° 109, Université d'Aix-Marseille III
Rue H. Poincaré, 13397-MARSEILLE Cedex 4 - France.

Summary : Gem-dibromocyclopropanic oximes are reduced by organolithium derivatives in allenic oximes and by $\text{AlLiH}_4\text{-AlCl}_3$ in amines. In one case a 1-hydroxypyrrole is produced.

Les oximes α -alléniques ne peuvent être obtenues par les méthodes classiques à partir des cétones alléniques, car on observe une hétérocyclisation et la formation d'isoxazoles (2) :



D'autre part, il existe peu de méthodes générales d'obtention d'amines α -alléniques et la réduction des oximes pouvait en être une (3).

Nous décrivons ici la préparation de 4 oximes gem-dibromocyclopropaniques, leur réduction : - par le butyllithium en oximes alléniques, - par $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ en amines gem-dibromocyclopropaniques.

L'addition du dibromocarbène sur les α -énones a été étudiée par BARLET (4). Pour que le transfert de carbène se fasse bien, il est nécessaire que le carbone en α soit substitué. Il en résulte que pour obtenir le produit d'addition sur l'oxyde de mésityle, on ne peut opérer directement; il faut traiter soit l'éthylèneacétal, soit l'ényne correspondant (5). Nous avons observé que l'addition du dibromocarbène sur l'alcool allylique (6) (0,1 mole d'alcool, 50 g bromoforme, 2g chl. triéthylbenzylammonium, 20 ml NaOH 50 %, agitation 1 jour temp. ambiante, Rdt : 66 %) suivie d'une oxydation selon JONES (0,1 mole d'alcool 1d, 100 ml diéthyl éther, 14 g CrO_3 , 40 ml H_2O , 12 ml H_2SO_4 C., 0°C, Rdt : 80 %) constitue une meilleure solution (Schéma I).

Les oximes 3 sont préparées quantitativement à partir des cétones 2 (3 g de cétones 2 sont additionnés à 3 g de $\text{NH}_2\text{OH, HCl}$ et 6 g d'acétate de Na en solution dans 10 ml d'eau. De l'éthanol est ajouté pour homogénéiser. On laisse à température ambiante 24 h).

L'action du butyllithium sur les oximes 3 conduit aux oximes alléniques 4 avec de bons rendements (65-75 %) lorsque l'enchaînement allénique est substitué en position terminale ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$).

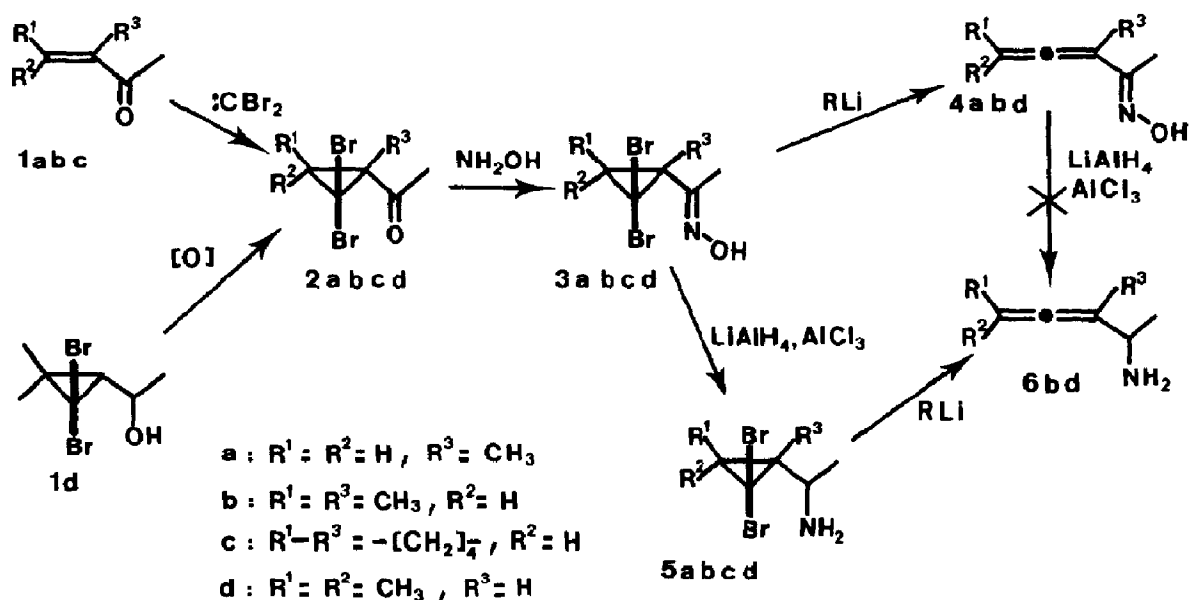


Schéma I

Lorsqu'on traite l'oxime 3a ($R^1 = R^2 = H$) par le méthyllithium à $-20^\circ C$, on isole deux fractions : - la première obtenue après hydrolyse en milieu basique et extraction à l'éther, contient l'oxime allénique 4a (7) (Rdt: 20%).

- la seconde isolée par extraction à l'éther des eaux acidifiées, conduit à un composé unique (Rdt: 50%) qui devient vite rouge et visqueux : le diméthyl-2,3 hydroxy-1 pyrrole. Ce dérivé, préparé semble-t-il pour la première fois (8), a été identifié par son spectre de RMN (CCl_4 , δ ppm) : deux singulets élargis à 1,9 (3H) et 2,0 (3H), deux doublets à 5,51 (1H) et 6,3 (1H) ($J = 3$ Hz) et un épaulement à 7,9 (1H); et son spectre de masse : m/e : 112 (20, $M^+ + 1$); 111 (100, M^+); 96 (16, $M^+ - CH_3$); 94 (50, $M^+ - OH$); 53 (23, $M^+ - CH_3 - CNOH$); 43 (62); 41 (62, $CH_3 - CN$) (9). On peut proposer le mécanisme de formation suivant (10) :

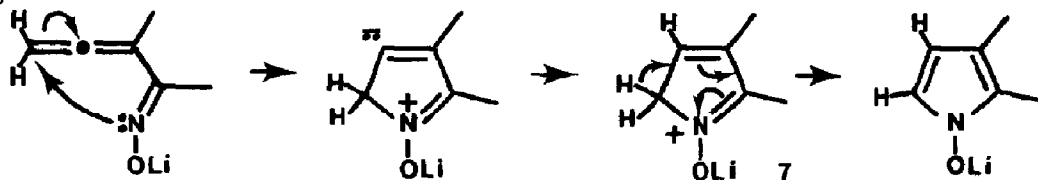
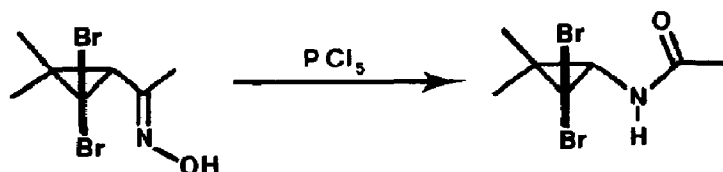


Schéma II

La réactivité des oximes alléniques devrait être différente pour les isomères *syn* et *anti*; aussi avons nous cherché à déterminer la stéréochimie des composés 4. Etant donné qu'avec les oximes l'utilisation des dérivés de l'euprotium conduit à des interprétations controversées sur le site de complexation (oxygène ou azote) (11), nous avons effectué la transposition de BECKMANN sur l'oxime *gem*-dibromocyclopropanique 3d précurseur de l'oxime allénique. L'acétamide correspondante est formée indiquant une structure *anti* pour l'oxime 3d (Schéma III). Les déplacements chimiques observés avec l'EuFOD



seraient dans ces conditions en concordance avec une complexation sur l'azote (12). Le fait que l'oxime allénique ne se cyclise pas en isoxazole (2), bien que l'on opère en milieu basique pour l'obtenir, est une confirmation de la structure *anti* de l'oxime.

La réduction des oximes 3a, 3b, 3c, 3d par AlH_3 (LiAlH_4 , 1g ; AlCl_3 , 1g ; éther 30 ml ; oxime, 1g ; on opère à 0°C) donne quantitativement les amines cyclopropaniques 5a, 5b, 5c, 5d (voir schéma I).

La réduction par le butyllithium des amines cyclopropaniques 5b, 5d conduit aux amines alléniques correspondantes 6b, 6d (Rdt : 65 %).

Les essais de réduction par AlH_3 des oximes alléniques n'ont pas permis d'isoler d'amine allénique; l'oxime est réduite en amine, mais l'enchaînement allénique est détruit.

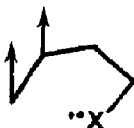
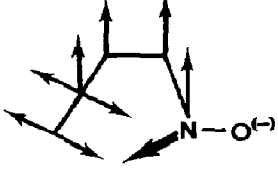
Les *gem*-dibromocyclopropanes fonctionnalisés, obtenus par la méthode de transfert de phase, qui présentent un intérêt synthétique considérable dans la chimie des allènes, peuvent également conduire à des hétérocycles originaux (13).

RMN des composés isolés (CCl_4 , δ)[†] :

	α	α''	β	β''
	<u>3a</u> 1,57 s.; 3H	2,13 s.; 3H	1,63 d. J=8,0 Hz; 1H	2,30 d. J=8,0 Hz; 1H
	<u>3b</u> 1,31 s.; 3H	2,10 s.; 3H	1,20 d. J=6,2 Hz; 3H	2,21 q. J=6,2 Hz; 1H
	<u>3c</u> 1,4 m.	2,07 s.; 3H	1,4 m.	-
	<u>3d</u> 2,08 s.; 1H	2,08 s.; 3H	1,4 s.; 3H	1,48 s.; 3H
	<u>4a</u> 1,86 t. J=2,6 Hz; 3H	α'' 1,95 s.; 3H	β 4,97 q. J=2,6 Hz; 2H	β'' 4,97
	<u>4b</u> 1,85 d. J=2,8 Hz; 3H	1,93 s.; 3H	1,87 d. J=6,8 Hz; 3H	5,4 m.; 1H
	<u>4d</u> 5,7 sext. J=2,8; 1H	1,87 s.; 3H	1,77 d. J=2,8 Hz; 6H	1,77
	<u>6b</u> 3,43 q. J=7,0; 1H	β 1,63 m.; 3H	β'' 1,05 d. J=7Hz; 3H	δ 1,63 m.; 3H
	<u>6d</u> 3,40 quint. J=6 Hz; 1H	4,96 m.; 1H	1,16 d. J=7Hz; 3H	1,70 d. J=3,2 Hz; 6H

[†] Les analyses centésimales sont en bon accord : C \pm 0,5 % ; H \pm 1 % ; N \pm 1 % .

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES :

- 1 I C. SANTELLI et M. BERTRAND, Bull. Soc. Chim., 605, (1974).
 II C. SANTELLI, Tetrahedron Letters, 1165, (1979).
- 2 C. SANTELLI-ROUVIER, Diplôme d'Etudes Supérieures, Marseille, 1961.
- 3 Travaux récents relatifs à la synthèse et la réactivité d'amines α -alléniques :
 A. KRANTZ et G.S. LIPKOWITZ, J. Amer. Chem. Soc., 99, 4165, (1977).
 B. GARTNER et P. HEMMERICH, Angew. Chem. Internat. Edit., 14, 110, (1975).
 A. CLAESSON et C. SAHLBERG, Tetrahedron Letters, 1319, (1978).
 M. BERTRAND, J.L. GRAS et B.S. GALLEDU, *ibid.*, 2873, (1978).
- 4 R. BARLET, C.R. Acad. Sci., Série C, 278, 621, (1974).
- 5 H. MONTI et M. BERTRAND, Tetrahedron, 29, 2821, (1973).
- 6 M. BERTRAND et R. MAURIN, Bull. Soc. Chim., Fr., 2779, (1967).
 W.P. WEBER et G.W. GOKEL, "Phase transfer catalysis in organic synthesis", Springer-Verlag, New York, 1977.
- 7 On note dans le spectre de RMN du produit brut, la présence d'un signal à $\delta=2,73$ (d. dédoubl. $J=7,7$ et $4,4$ Hz) qui indiquerait la formation d'un dérivé monobromocyclopropanique. Cf 13c.
- 8 Les hydroxy-1 pyrroles sont des composés très peu fréquents dans la littérature. Cf les auteurs suivants pour des synthèses récentes :
 a-V. SPIRO et G.C. VACCARO, Ann. Chim. (Rome), 49, 2075, (1959).
 b-R.A. ABRAMOVITCH et B.W. CUE Jr., J. Org. Chem., 38, 173, (1973).
 c-R.A. ABRAMOVITCH et B.W. CUE Jr., J. Amer. Chem. Soc., 98, 1478, (1976).
- 9 Ces modes de fragmentation sont similaires à ceux observés pour des cyano-2 hydroxy-1 pyrroles (voir réf. 8c)
- 10-Formellement, cette cyclisation devrait faire partie, selon la terminologie de J.E. BALDWIN (14), du processus défavorisé 5-*endo-trigonal*. Mais dans le cas présent, le carbone trigonal fait partie de l'enchaînement allénique et il est lié à un carbone digonal, ce qui a pour effet de modifier la position relative du nucléophile par rapport à l'orbitale anti-liante de la double liaison :
- Cas général : 
- cas de l'oxime 3a 
- Un dérivé analogue à l'intermédiaire 7 du schéma II a été récemment synthétisé (Cf. réf. 15)
- 11a-Z.W. WOLKOWSKI, Tetrahedron Letters, 825, (1971).
 b-K.D. BERLIN et S. RENGARAJU, J. Org. Chem., 36, 2912, (1971).
- 12 Déplacements observés avec l'EuFOD :
 (39 mg EuFOD, 71 mg oxime, 0,5 ml CDCl_3)
- 13a- A.R. ALLAN et M.S. BAIRD, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 172, (1975)
 b- N. O. NILSEN, L. K. SYDNES et L. SKATTEBØL, *ibid.*, 128, (1978)
 c- M. S. BAIRD et A.G.W. BAXTER, J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 2317, (1979)
- 14 J.E. BALDWIN, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 734, (1976)
 J.E. BALDWIN, J. CUTTING, W. DUPONT, L. KRUSE, L. SILBERMAN et R.C. THOMAS, *ibid.*, 736, (1976).
- 15 H. BENDER et D. DÖPP, Tetrahedron Letters, 1833, (1980).

